

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 62226569  
PUBLICATION DATE : 05-10-87

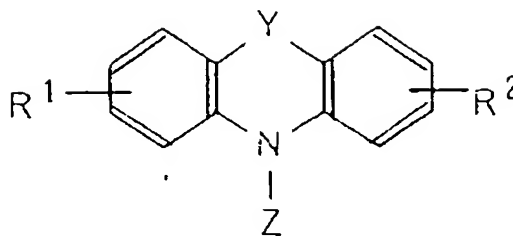
APPLICATION DATE : 28-03-86  
APPLICATION NUMBER : 61069881

APPLICANT : MITSUBISHI CHEM IND LTD;

INVENTOR : YOSHINAGA NORIYUKI;

INT.CL. : H01M 4/60

TITLE : SECONDARY BATTERY



ABSTRACT : PURPOSE: To prevent sharp increase in charge voltage, drop in charge-discharge efficiency, and decrease in cycle life by using an organic semiconductor obtained by the reaction of a specific nitrogen oxide and a specific heterocyclic compound in a positive electrode and/or a negative electrode.

CONSTITUTION: An organic compound obtained by the reaction of a nitrogen oxide indicated in NO<sub>m</sub>X (X is an inorganic group containing halogen, m is the integer of 1 or 2) and a condensation heterocyclic compound indicated in the formula is used in a positive electrode and/or a negative electrode. In the formula, R<sup>1</sup> and R<sup>2</sup> show hydrogen atom, alkyl group, alkoxy group, aryl group, aryloxy group, alkylthio group, amino group, halogen atom, cyano group, or nitro group, and Y shows methylene group, ethylene group, or vinylene group, and N and Z show hydrogen atom, alkyl group, or aryl group. Thereby, the storage life of the electrode itself is increased, and sharp increase in charge voltage is prevented, and the charge-discharge efficiency and cycle life are increased.

COPYRIGHT: (C)1987,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-226569

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 昭和62年(1987)10月5日

H 01 M 4/60

2117-5H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 二次電池

⑮ 特 願 昭61-69881

⑯ 出 願 昭61(1986)3月28日

⑰ 発 明 者 鈴木 哲 身 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内  
⑰ 発 明 者 長 谷 川 和 美 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合  
研究所内  
⑰ 発 明 者 古 川 修 弘 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑰ 発 明 者 西 尾 晃 治 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑰ 発 明 者 好 永 宜 之 守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
⑰ 出 願 人 三 洋 電 機 株 式 会 社 守口市京阪本通2丁目18番地  
⑰ 出 願 人 三 菱 化 成 工 業 株 式 会 社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
⑰ 代 理 人 弁 理 士 尾 股 行 雄 外1名

明 和 田 裕

1. 発明の名称

二次電池

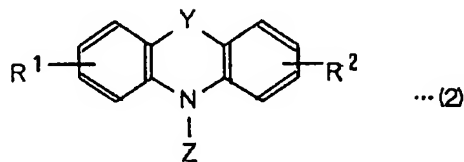
2. 特許請求の範囲

1. 一般式  $\text{NO}_m \text{X}$  ... (1)

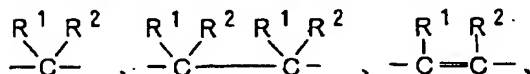
(式中Xはハロゲン含有の無機基、mは1  
または2の整数を表わす)

で示される窒素酸化物と

一般式



(式中R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>は水素原子, アルキル基,  
アルコキシ基, アリール基, アリロキシ基,  
アルキルチオ基, アミノ基, ハロゲン原子,  
シアノ基, ニトロ基を表わし、Yは



$>\text{N}-\text{R}^3$ 、 $>\text{O}$ 、 $>\text{S}$ を表わし、R<sup>3</sup>及  
びZは水素原子、アルキル基、アリール基  
を表わす)

で示される縮合した複素環式化合物とを反応  
させることによって得られる有機半導体を正  
極または負極の少なくとも一方の電極として  
用いてなることを特徴とする二次電池。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は二次電池に関し、詳しくは、有機  
材料よりなる新規な導電体を電極材料として用  
いた非水系の二次電池に関するものである。

(従来の技術)

近年、各種有機材料からなる導電性ポリマー  
を電極材料とした二次電池が提案されている。

この種の二次電池の電極材料となる導電性ポ  
リマーは、通常は導電性はわずかであるが、各  
種アニオンやカチオンの如きドーバントをドー  
ピング並びにアンドーピング処理することが可  
能であり、ドーピングにより導電性が飛躍的に

上昇する。そして、アニオンがドーピングされる導電性ポリマーを正極材料として、またカチオンがドーピングされる導電性ポリマーを負極材料として各々使用すると共に上記ドーパントを含有する溶液を電解液として用い、ドーピング及びアンドーピングを電気化学的に可逆的に行なうことにより充放電可能な電池が構成される訳である。

このような導電性ポリマーとしては従来よりポリアセチレン、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリンなどが知られており、ポリアセチレンを例に採れば、ポリアセチレンを正極または負極の少なくとも一方の電極材料として用い、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 等のアニオン、または $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{R}_4-\text{N}^+$  (Rはアルキル基を表わす)等のカチオンを電気化学的に可逆的にドーピング、アンドーピングする構成が採られている。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、この種の導電性ポリマー、例

えばポリアセチレンは、ドーピング時あるいはアンドーピング状態において空気中の酸素によって非常にたやすく酸化され易いという欠点をもつ。このため、電極作製環境の管理が重大となり、電極作製作業が困難且つ煩雑化するのみならず、作製後の酸化による材質劣化により電極性能が著しく低下するので電極自身の保存性が悪い等という問題がある。これに加えて、電池内に組込んだ場合、微量の酸素や水分が存在するだけで変成あるいは分解を起こして電池特性劣化を引き起す他、過充電を行なうとポリマーが変成、分解する可能性がある等の欠点があり、充電電圧の急上昇、充放電効率の低下やサイクル寿命の減少等を招くことから、電極用材料としては甚だ問題が多い。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、従来の導電性ポリマーに代えて上述の如き欠点のない新規な有機導電体を電極材料として用いることで上記問題点を解決せんと研究した所、以下に示す如き、特定の窒素酸

化物と特定の複素環式化合物とを反応させて得られる有機半導体を用いた場合には所期の目的を達成できることを知得してこの発明を完成した。

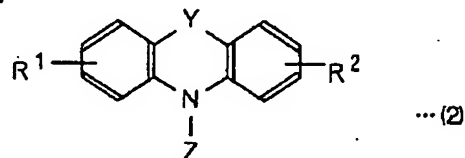
即ち、この発明の二次電池は、

一般式  $\text{NO}_m \text{X}$  …(1)

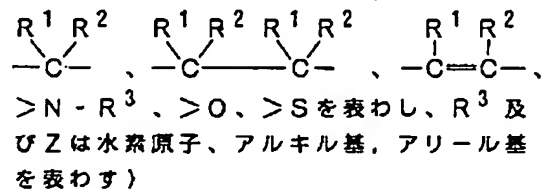
(式中Xはハロゲン含有の無機基、mは1または2の整数を表わす)

で示される窒素酸化物と

一般式



(式中 $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アリール基、アリロキシ基、アルキルチオ基、アミノ基、ハロゲン原子、シアノ基、ニトロ基を表わし、Yは



で示される縮合した複素環式化合物とを反応させることによって得られる有機半導体を正極または負極の少なくとも一方の電極として用いたことを要旨とする。

本発明の有機半導体は単一または異なる二種類以上の縮合した複素環式化合物を出発物質に用い、これと単一または異なる二種類以上の窒素酸化物とを反応させて得ることができる。

上記の一般式(1)で示される窒素酸化物において、Xは具体的には $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{BCl}_4^-$ 、 $\text{SbF}_6^-$ 、 $\text{SbCl}_6^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{PCl}_6^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{AsCl}_6^-$ などを表わす。このような窒素酸化物として具体的には、 $\text{NOBF}_4$ 、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 、 $\text{NOPF}_6$ 、 $\text{NO}_2\text{PF}_6$ 、

$\text{NOSbF}_6$ 、 $\text{NO}_2\text{SbF}_6$ 、 $\text{NOC}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NO}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{NOAsF}_6$ 、 $\text{NO}_2\text{AsF}_6$ 、 $\text{NOSbCl}_6$ 、 $\text{NO}_2\text{SbCl}_6$ 、 $\text{NOPCl}_6$ 、 $\text{NO}_2\text{PCl}_6$ などが挙げられ、好ましくは $\text{NOBF}_4$ 、 $\text{NO}_2\text{BF}_4$ 、 $\text{NOPF}_6$ 、 $\text{NOAsF}_6$ などである。

使用量は縮合した複素環式化合物に対して0.01～100倍モルであり、好ましくは0.1～10倍モルである。

一般式(2)で示される縮合した複素環式化合物として $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ は水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、*iso*-プロピル基、*n*-ブチル基、*iso*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、メトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基、フェノキシ基、メチルフェノキシ基、ナフトキシ基、メチルチオ基、エチルチオ基、アミノ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃

素原子、シアノ基、ニトロ基を表わし、Yはメチレン基、エチレン基、ビニレン基、メチルビニレン基、ジメチルエチレン基、 $>\text{N}-\text{R}^3$ 、 $>\text{O}$ 、 $>\text{S}$ を表わし、 $\text{R}^3$ 及びZは水素原子、メチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、フェニル基、トルイル基、ナフチル基を表わす。

一般式(2)に相当する化合物として、具体的には、イミノジフェニルメタン、イミノ-メチルジフェニルメタン、イミノ-ジメチルジフェニルメタン、イミノ-ジベンジル、イミノメチルジベンジル、イミノスチルベン、イミノメチルスチルベン、イミノジメチルスチルベン、*N*-メチルイミノジフェニルメタン、*N*-メチルイミノメトキシジフェニルメタン、*N*-エチルイミノジフェニルメタン、*N*-フェニルイミノジフェニルメタン、*N*-メチルイミノジベンジル、*N*-エチルイミノジベンジル、*N*-フェニルイミノジベンジル、*N*-トルイルイミノジベンジ

ル、*N*-メチルイミノスチルベン、*N*-エチルイミノスチルベン、*N*-*n*-プロピルイミノスチルベン、*N*-フェニルイミノスチルベン、*N*-フェニルイミノフェニルスチルベン、*N*-メチルイミノメチルスチルベン、*N*-エチルイミノエチルスチルベン、フェノチアジン、*N*-メチルフェノチアジン、*N*-エチルフェノチアジン、*N*-*n*-プロピルフェノチアジン、*N*-フェニルフェノチアジン、*N*-トルイルフェノチアジン、*N*-ナフチルフェノチアジン、メチルフェノチアジン、ジメチルフェノチアジン、エチルフェノチアジン、*n*-プロピルフェノチアジン、フェニルフェノチアジン、メトキシフェノチアジン、エトキシフェノチアジン、フェノキシフェノチアジン、メチルチオフェノチアジン、エチルチオフェノチアジン、エチルチオアミノフェノチアジン、アミノフェノチアジン、モノクロルフェノチアジン、モノクロルフェノキシフェノチアジン、ジクロルフェノチアジン、ブロムフェノチアジン、シアノニトロフェノチ

アジン、ニトロフェノチアジン、フェノキサジン、*N*-メチルフェノキサジン、*N*-エチルフェノキサジン、*N*-*iso*プロピルフェノキサジン、メチルフェノキサジン、ジメチルフェノキサジン、エチルフェノキサジン、*n*-プロピルフェノキサジン、フェニルフェノキサジン、トルイルフェノキサジン、*N*-メチル-メチルフェノキサジン、*N*-エチル-メチルフェノキサジン、*N*-フェニル-メチルフェノキサジンなどが挙げられる。

一般式(1)で示される窒素酸化物と一般式(2)で示される縮合した複素環式化合物との反応は固相、液相、気相の任意の相で実施することできるが、少なくとも一方が溶解する任意の溶媒の存在下、液相で反応するのが好ましい。

溶媒としては、一般式(1)及び(2)で示される化合物がその溶媒と直接反応しないものなら適宜選択することができる。また、少なくとも一方を溶解する溶媒として非プロトン性極性溶媒が好ましく、具体的にはアセトニトリル、ジオキ

サン、ニトロメタン、プロピレンカーボネート、ジオキソランなどが挙げられる。

反応温度は $-50^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ であり、好ましくは $-20^{\circ}\text{C}$ ～ $100^{\circ}\text{C}$ である。反応時間は反応温度と関連するが、通常 0.5～200 時間、好ましくは 1～100 時間である。

反応生成物は暗褐色～黒色の粉末状物質であり、溶媒存在下での反応では反応終了後、溶媒を通常の方法で除去するか、水やアルコール中などに移し、生成物を浮取することができる。

この反応生成物は実施例において述べる如く導電性を有する。本発明では、かかる反応生成物を加圧成形の如き公知の方法で所望形状に成形加工し、二次電池の電極として使用する。この際、かかる反応生成物を単独で使用することも可能であるが、電極の機械的強度を高めると共に、導電性を上昇させて電池特性向上を図るために熱可塑性樹脂や適宜な導電性部材等を添加するのが好ましい。このような熱可塑性樹脂としては、電池の電解液に対して実質的に不溶

のものであれば特に制限なく用いることができる。通常、分子量 1 万以上のものが用いられ、具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、ポリテトラフルオロエチレン、ポリトリフルオロエチレン、ポリジフルオロエチレン、四フッ化エチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、四フッ化エチレン-六フッ化プロピレン共重合体、ポリ三フッ化塩化エチレン、ポリフッ化ビニリデン、四フッ化エチレン-エチレン共重合体、クロロトリフルオロエチレン-エチレン共重合体、ポリアミド、ポリエステル、ポリカーボネート、及び、変成ポリオレフィン等が挙げられる。

また、導電性部材としては充放電を繰り返しても溶解しない材質のもの、例えばステンレス鋼、金、白金、ニッケル、銅、モリブデン、チタン等の金属、カーボン、炭素繊維等の部材からなるものならば特に制限はないが、特に、軽

量且つ高導電性のものが好ましい。具体的には、そのような金属からできた金属網、あるいは、金属メッキ繊維、金属蒸着繊維、金属含有合成繊維、更には炭素繊維、炭素複合繊維等からなる網や織布および不織布が挙げられる。

このような熱可塑性樹脂及び導電性部材の添加量は反応生成物（有機半導体）100重量部に対して熱可塑性樹脂 0.02～1000重量部、導電性部材 2～100 重量部使用することが好ましい。

本発明の二次電池には、かかる反応生成物を電極材料として用いてなる電極を正負両極に使用する場合と、一方の電極のみにこの電極を使用し、他の電極には、金属や金属酸化物あるいは他の無機化合物更には本発明の反応生成物以外の公知の導電性重合体や有機化合物および有機金属化合物等を電極材料として使用する場合とがある。正極にのみこの反応生成物を用いた電極を使用し、負極の電極材料として金属を使用する場合を例にとれば、負極を構成する金属として電気陰性度が 1.6 以下のものを用いるの

が好ましく、このような金属の例としては Li, Na, K, Mg, Al あるいはそれらの合金等が挙げられ、特に、Li および Li 合金が好ましい。

一方、本発明の二次電池に用いられる電解液としては電解質を有機溶剤に溶解した溶液が使用される。かかる電解質としては、電気陰性度が 1.6 以下の金属の陽イオンや有機カチオン等の陽イオン及び陰イオンとの塩を挙げることができる。オニウムイオンの例として、4 級アンモニウムイオン、カルボニウムイオン、オキソニウムイオン等が挙げられる。また、陰イオンとしては、 $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{ClO}_4^-$ 、 $\text{PF}_6^-$ 、 $\text{AsF}_6^-$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$  等が挙げられる。そして、このような電解質の具体例としては、テトラフルオロホウ酸リチウム ( $\text{LiBF}_4$ )、過塩素酸リチウム ( $\text{LiClO}_4$ )、ヘキサフルオロリン酸リチウム ( $\text{LiPF}_6$ )、テトラクロロアルミン酸リチウム ( $\text{LiAlCl}_4$ )、テトラフル

オロホウ酸テトラエチルアンモニウム ( $\text{Et}_4\text{NBF}_4$ )、過塩素酸テトラ*n*-ブチルアンモニウム ( $n\text{Bu}_4\text{NClO}_4$ )、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、ヨウ化リチウム ( $\text{LiI}$ )、臭化リチウム ( $\text{LiBr}$ ) 等が挙げることができるが、これらに限定されるものではない。そして、正負両極に本発明の有機半導体を用い、 $\text{LiBF}_4$  を電解質として溶解してなる電解液を用いて構成される電池を例にとれば、充電時には、正極内の有機半導体に電解液中の  $\text{BF}_4^-$  が、また負極内の有機半導体には電解液中の  $\text{Li}^+$  が夫々ドーピングされる。一方、放電時には、正、負極にドーピングされた  $\text{BF}_4^-$ 、 $\text{Li}^+$  が夫々電解液中に放出される。

また、電解質を溶解する有機溶剤としては、高誘電率で非プロトン性のものが好ましく、ニトリル、カーボネート、エーテル、ニトロ化合物、アミド、含硫黄化合物、塩素化炭化水素、ケトン、エステル等を用いることができる。ま

た、このような溶剤は二種以上を混合して用いることもできる。これらの代表例として、アセトニトリル、プロピオニトリル、アチロニトリル、ベンゾニトリル、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、テトラヒドロフラン、ジオキソラン、1,4-ジオキサン、ニトロメタン、*N,N*-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1,2-ジクロロエタン、 $\gamma$ -ブチロラクトン、1,2-ジメトキシエタン、リン酸メチル、リン酸エチル等を挙げることができるが、これらに限定されるものではない。

そして、本発明の電解液の濃度は、通常 0.001~10 モル/ℓ で用いられ、好ましくは 0.1~3 モル/ℓ で用いられる。

このような電解液は注液の他、予め本発明の有機半導体を用いた電極に含液させて用いることもできる。

また、以上では有機半導体にドーピング処理をすることなくそのまま電極に成形加工する方

法について説明したが、ドーパントを予め有機半導体にドーピングせしめ、しかる後、単独あるいはこれと上記した如き導電性材料及び又は熱可塑性樹脂を用いて、電極に成形加工して使用することもできる。

更に、本発明に於て、電解質中で電極を固定するために、スノコ状または孔を有するガラス、テフロン、ポリエチレン、板等を用いて電極を被覆する構成としてもよい。

また、本発明の電池においては、ガラスフィルター濾紙、テフロン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ナイロン等の多孔質膜をセパレータとして用いてもよい。

#### 〈作 用〉

上記の如き有機半導体は、耐酸化性が優秀で、空気中の酸素や水分によって酸化することがない。このため、電極作製環境の管理がポリアセチレン等を電極材料とした場合に較べてそれ程重大でなく、非常に容易化するのみならず電極自身の保存性が向上する。また、電池内に相込

んだ場合、電池内部の酸素や水分の存在あるいは過充電などによって変成や分解を起こすことがないことから、充電時の電圧急上昇がなく、また充電効率並びにサイクル寿命の向上を図ることができる。

#### 〈実施例〉

以下に本発明で用いる有機半導体の製造例及び電池の実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

#### 有機半導体の製造例 1

300ml 丸底フラスコに  $\text{NOBF}_4$  11.68g (0.10 モル) を採り、モレキュラーシーブ 4A で脱水したアセトニトリル 50 ml を加えて  $\text{NOBF}_4$  のスラリー液を調製し、このスラリー液を攪拌しながら室温窒素気流下でイミノジベンジル 19.5 g (0.10 モル) を粉末のまま少しずつ添加した。添加とともに反応液の色は直ちに濃紺色に変化した。この反応液を 2 時間攪拌した後、室温で一夜放置すると多量の黒色の粉末を含む反応液が得られた。次いで、大量の

メタノール中にこの反応液を加え、しばらく攪拌した後濾過し、濾液をメタノール 200ml で 3 回洗浄を繰り返す、洗浄後に 60°C で減圧下で乾燥すると 12.5g の黒色粉末が得られた。

得られた黒色物の元素分析をした所、C 70.42 %、H 4.95 %、N 6.16 %、F 12.10 % であり、炭素を 14 とすると  $C_{14.0}H_{11.7}N_{1.1}F_{1.5}$  に相当するものを得た。これはイミノジベンジルに較べて N、F の量が増加していることから、イミノジベンジルと窒素酸化物  $NOBF_4$  が反応したものであることを示している。

この黒色物について 2 端子法による電気伝導度の測定を行なった結果  $2.1 \times 10^{-6} S cm^{-1}$  を得、半導体領域の導電性をもった有機半導体であることがわかった。

尚、上記電気伝導度の測定は次のように行なった。まず、上記処理により得た黒色粉末を乳鉢で十分細かく粉碎した後、直径 10mm のディスク状に加圧成形 (5 トン/cm<sup>2</sup>) した。次いで

に相当するものを得た。これはフェノチアジンに較べて N、F の量が増加していることから、フェノチアジンと窒素酸化物  $NOBF_4$  が反応したものであることを示している。

この暗褐色物について上記と同様にして電気伝導度を測定した所  $1.6 \times 10^{-5} S cm^{-1}$  であり、半導体領域の導電性をもった有機半導体であった。

#### 有機半導体の製造例 3

フェノキサジン 18.3g と  $NO_2BF_4$  13.3g を使用したほかは上記製造例 1 の場合と同様にして反応を行なったところ黒色粉末 6.2g を得た。

この黒色物の電気伝導度は  $7.5 \times 10^{-6} S cm^{-1}$  であった。

#### 有機半導体の製造例 4 ~ 11

各種の縮合した複素環式化合物を使用し、上記製造例 1 と同様にしてこれらと窒素酸化物との反応を行なった。得られた暗褐色～黒色粉末の検討結果を第 1 表に示した。

このディスクサンプルに同一大のステンレス製ディスクを両側から夫々挟み、テフロン製のボルト、ナットの間におき、締付けることによってこれらのディスクを十分に圧着固定した後、ドライボックス中に保存し、エレクトロメータ (タケダ理研 TR-8651) を使用してディスクサンプルの電気伝導度を測定した。

#### 有機半導体の製造例 2

モレキュラーシーブ 4A で脱水したジオキサソ 50ml を使用し、またイミノジベンジルの代りにフェノチアジン 16.7g (0.10 モル) を使用したほかは上記製造例 1 と同様の方法で  $NOBF_4$  とフェノチアジンとの反応を行なった。反応後は上記製造例 1 と同一の方法で生成物を洗浄、乾燥すると暗褐色の粉末 4.7g が得られた。

この暗褐色粉末を元素分析した所、C 62.91 %、H 3.44 %、N 6.79 %、S 14.37 %、F 8.13 % であり、炭素を 12 とすると  $C_{12.0}H_{7.8}S_{1.0}N_{1.1}F_{1.0}$

第 1 表

実施例	複素環式化合物	窒素源化合物	反応溶媒	生成物の色	電気伝導度 ( $\text{Scm}^{-1}$ )
4		$\text{NOPF}_6$	アセトニトリル	暗褐	$1.9 \times 10^{-7}$
5		$\text{NOSbF}_6$	ニトロメタン	暗褐	$6.6 \times 10^{-7}$
6		$\text{NOClO}_4$	ジオキサン	黒	$5.8 \times 10^{-6}$
7		$\text{NOAsF}_6$	ニトロメタン	黒	$4.1 \times 10^{-8}$
8		$\text{NOBF}_4$	アセトニトリル	黒	$2.6 \times 10^{-6}$

9		$\text{NO}_2\text{BF}_4$	アセトニトリル	黒	$4.9 \times 10^{-6}$
10		$\text{NOAsF}_6$	エトロメタン	黒	$1.6 \times 10^{-6}$
11		$\text{NOBF}_4$	ジオキサン	黒	$7.7 \times 10^{-7}$



## 電池の実施例

上記製造例1で得られた有機半導体を正極材料として用い、これとアセチレンブラック（導電剤）、並びにポリテトラフルオロエチレン（結着剤）とを重量比85：10：5の割合で混合した後、ディスク状に加圧成形したものを正極とした。また、リチウムを所定寸法に打ち抜いたものを負極とした。

次いで、第1図に示すように、上記の負極2を負極集電体8を介して負極缶7の底面に圧着させてなる負極部分と、上記の正極1を正極集電体6を介して正極缶5の底面に密着させてなる正極部分とを、ポリプロピレン不織布からできたセパレータ3を介して組合せ、また、4フッ化ホウ酸リチウム（電解質）を1モル/lとなるようにプロピレンカーボネート（溶媒）中に溶解してなる電解液を用いて、本発明に係る電池（本発明品A）を作製した。尚、第1図において4は絶縁ガasketである。そして、以上の操作は全てアルゴン雰囲気の下で行った。

較用の電池（比較品D）を作製した。

以上の4つの電池について、1 mAの電流で5時間充電した後、1 mAの電流で電池電圧が2.5Vになるまで放電するという一連の充放電サイクルを繰り返して行った時の充放電効率（%）のサイクル変化を調べた。結果は第2図に示す通りである。

同図より、比較品Dは50サイクルを過ぎるあたりから充放電効率の急激な低下がみられるのに対し、本発明品A、B、Cでは、全サイクルを通じて比較品Dより高い充放電効率を示すのみならず80サイクルを過ぎても90%以上の高い充放電効率を維持し続けることがわかる。尚、第80サイクル目における本発明品A、B、Cの充放電効率は夫々91%、90%、90%であるのに対し、比較品Dの場合は僅かに25%であった。比較品Dのサイクル特性がこのように劣悪であるのは、ポリアセチレン粉末に完全に除去されずに吸着あるいは付着していた水や酸素並びに電解液中の溶存酸素や微量水分に

ス中で行なった。

また、上記製造例2で得られた有機半導体を正極材料として用い、これとアセチレンブラック、並びにポリテトラフルオロエチレンとを重量比85：10：5の割合で混合しディスク状に加圧成形したものを正極とした他は本発明品Aと同様にして、本発明に係る電池（本発明品B）を作製した。

更に、上記製造例3で得られた有機半導体を正極材料として用い、これとアセチレンブラック、並びにポリテトラフルオロエチレンとを重量比85：10：5の割合で混合しディスク状に加圧成形したものを正極とした他は本発明品Aと同様にして、本発明に係る電池（本発明品C）を作製した。

一方、正極材料としてポリアセチレン粉末を用い、これとアセチレンブラック、並びにポリテトラフルオロエチレンとを重量比85：10：5の割合で混合しディスク状に加圧成形したものを正極とし、他は本発明品Aと同様にして比

よって正極材料であるポリアセチレン粉末が材質劣化し、このため充電容量並びに放電容量低下の度合いが大きいことに依るものと思われる。そして、本発明品A、B、Cの場合は、正極材料である有機半導体が優れた耐酸化性をもつことから電解液中の溶存酸素や微量水分などによる材質劣化がなく、結果的にサイクル特性が良いものと思われる。

また、第80サイクル目における充電及び放電時の夫々の電池電圧の経時変化を第3図に示す。尚、同図において実線は充電時の、点線は放電時の電圧変化である。第3図より、本発明品A、B、Cは充電時における電圧の急激な立ち上がりもなく、また比較品Dに較べて放電電圧の平坦性が非常に良く放電電圧が安定していることがわかる。

尚、以上は正極材料にのみ有機半導体を用いたものについて説明したが、負極材料、あるいは正負極材料に本発明に係る有機半導体を用いた場合も同様の効果が得られることは明らかで

ある。

#### 〈発明の効果〉

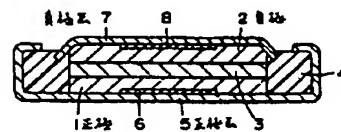
以上のように構成されるこの発明の二次電池によれば、耐酸化性が非常に優れた有機半導体を電極材料として用いたことから、電極作製環境の管理が非常に容易化した。また電極自身の保存性が向上するのみならず、充電電圧が急上昇する等といった不都合がなく且つ充放電効率及びサイクル寿命の向上が図れるといった効果を奏する。

#### 4. 図面の簡単な説明

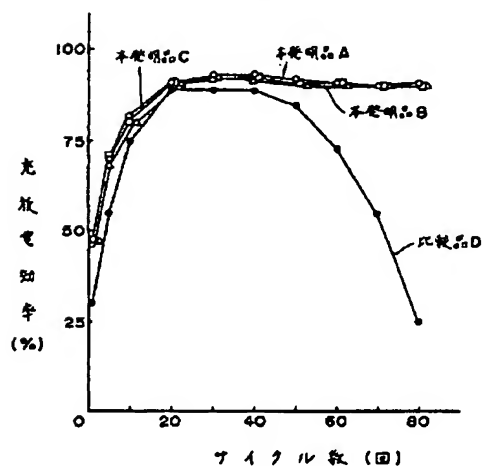
第1図は本発明の実施例等の電池構造を示した断面図、第2図は本発明品及び比較品のサイクル特性を示したグラフ、第3図は同じく充放電における電池電圧の経時変化を示したグラフである。

1…正極、2…負極、3…セパレータ、5…正極缶、7…負極缶。

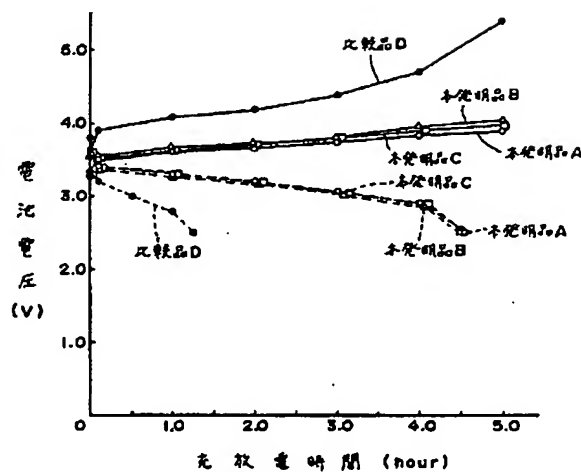
第1図



第2図



第3図



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
【部門区分】第7部門第1区分  
【発行日】平成5年(1993)8月6日

【公開番号】特開昭62-226569  
【公開日】昭和62年(1987)10月5日  
【年通号数】公開特許公報62-2266  
【出願番号】特願昭61-69881  
【国際特許分類第5版】  
H01M 4/60 8222-4K

訂正の範囲 (自発差出)

平成4年6月29日

特許庁長官 深 沢 亘 殿

1. 事件の表示

昭和61年特許願第69881号

2. 発明の名称

二 次 電 池

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地

名称 (188) 三洋電機株式会社 (ほか1名)

4. 代 理 人 〒104

住所 東京都中央区銀座8丁目12番15号

全国燃料会館 709号室

氏名 (6704) 弁護士 尾 股 行 雄

電話 東京 03(3543)0036 番 (代表)

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補 正 の 内 容

明細書第22～23頁の第1表中、実施例1  
①の反応溶媒の欄に「エトロメタン」とあるの  
を『ニトロメタン』と補正する。

以 上